

部分硝化 - 厌氧氨氧化反应器处理 养猪场废水的模拟试验研究

陈亚坤^{1,2}, 陈繁荣¹, 李翔宇^{1,2}

(1.中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2.中国科学院大学 北京 100049)

摘要 采用部分硝化 - 厌氧氨氧化工艺处理高污染负荷的养猪场废水, 经过 39 d 的静态培养以及 141 d 的动态培养, 成功启动厌氧氨氧化工艺, 其 COD 去除率为平均 76.30%、最高为 90.42%; TN 去除率平均为 63.43%、最高达到 71.03%; 平均 TN 去除负荷为 0.11 kg/(m³·d)、最高为 0.43 kg/(m³·d)。试验结果表明, 在高污染负荷条件下, 部分硝化阶段 DO 和 pH 对亚硝化作用有较大影响, 当为亚硝化反应器出水 DO 的质量浓度在 0.4~0.6 mg/L、pH 在 7.2~7.5 时效果最佳; 厌氧氨氧化阶段, 当进水中 COD 低于 350 mg/L、进氨氮的质量浓度低于 376.2 mg/L 时, 厌氧氨氧化反应才不会受到抑制。

关键词 养猪场废水; 亚硝化处理; 厌氧氨氧化

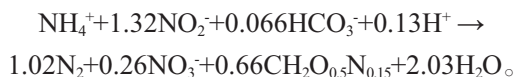
中图分类号 X713; X703.1

文献标识码 A

文章编号 :1000-3770(2013)09-0104-005

养殖业的迅速发展使得养猪场向更大规模更加集约型发展, 而对粪便管理方式的认知相对落后, 部分养猪场通过水冲洗粪便然后排放或将粪便直接排入自然水体中, 严重影响了当地的地表水水质^[1]。由于养猪场废水中的 COD、BOD 及 SS 和 NH₄⁺-N 含量较高, 处理难度比较大, 通常采用厌氧处理方法, 这种微生物处理方法在减少污染的同时还能收集沼气^[2]。但是经过厌氧处理的养猪场废水中 COD 有所减少, 出水中仍有大量的有机污染物, 特别是 NH₄⁺-N 含量高, 达不到 GB 18596—2001 排放要求^[3-4]。因此, 对于养猪场的废水的处理, 有必要寻求一种更有效去除水中 TN 的方式。

近来, 厌氧氨氧化反应在处理高 NH₄⁺-N 废水方面引起了广泛的关注^[5]。厌氧氨氧化菌在缺氧的状态下以亚硝酸根为电子受体将氨转化为氮气。其方程式如下:



该反应在缺氧环境下进行, 不需要曝气, 同时厌氧氨氧化菌是自养菌, 也不需要添加额外的碳源, 因此厌氧氨氧化非常适用于处理诸如垃圾填埋场渗滤

液、养猪场厌氧消化液、味精工业废水等高 NH₄⁺-N 含量低 C/N 的废水^[6-8]。有学者在低负荷下利用养猪场废水启动了厌氧氨氧化反应器^[9-12]。而本次研究在高污染负荷下启动部分硝化 - 厌氧氨氧化反应器, 并研究在高污染负荷条件下 pH、DO、COD 和 NH₄⁺及 NO₂⁻ 等对部分硝化阶段和厌氧氨氧化阶段的影响作用。

1 试验部分

1.1 试验废水

试验废水取自广东省佛山市三水区某养猪场冲洗猪舍内粪便产生的废水, 其水质特点为 pH 为 6.84~8.07, COD 为 1 188~1 744 mg/L, BOD₅ 为 990~1 308 mg/L, DO 和 NH₄⁺-N 的质量浓度分别为 0.02~0.3 和 304.7~674.3 mg/L。

1.2 接种污泥

试验接种污泥是广东省佛山市某污水处理厂的厌氧池污泥。其特征: TSS 和 VSS 的质量浓度分别为 8.90、6.95 g/L, $m(\text{VSS})/m(\text{TSS})$ 为 0.78, pH 为 7.78。

1.3 试验装置

试验装置如图 1 所示。

收稿日期 2013-03-29

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向性项目 (KZCX2-YW-JC105)

作者简介: 陈亚坤 (1988—), 男, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制技术, 联系电话: 13560301840, E-mail: zheeyk@126.com

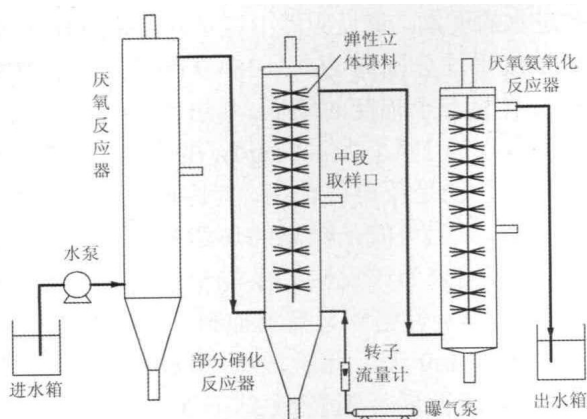


图1 模拟试验反应器装置
Fig.1 The reactors of simulator

整个装置由厌氧消化反应器、部分硝化反应器和厌氧氨氧化反应器3部分组成,每个反应器体由聚乙烯材料制作,3个反应器的有效容积分别为10.55、10.55、10.67 L,反应器内放置弹性力体材料。整个装置配置一个蠕动泵,在高度差的作用下养猪场废水通过自流完成整个反应流程,在部分硝化反应器的底部安装微曝气头,并与气泵连接,通过转子流量计控制空气供给,部分硝化后的出水再流入厌氧氨氧化反应器,在厌氧氨氧化反应的作用下,以亚硝酸根作为电子受体将铵根氧化成氮气释放,完成生物脱氮处理过程。

1.4 试验设置

在厌氧消化阶段,设置厌氧消化反应器的HRT为24 h,DO的质量浓度 <0.07 mg/L,温度控制在 $27\sim 32$ °C,污泥采用手动排泥,每天检测水质变化。

其次,在部分硝化阶段设置部分硝化反应器HRT为24 h,通过不断调节进气量,最终控制亚硝出水DO的质量浓度在 0.5 mg/L以下,温度控制在 $27\sim 32$ °C,污泥采用手动排泥,每天检测水质变化。

采用部分硝化-厌氧氨氧化工艺进行脱氮试验。整个试验的启动阶段由静态启动和动态启动两部分组成。静态启动阶段采用间接性进水方式,控制HRT为6 d,厌氧氨氧化进水DO的质量浓度控制在 0.5 mg/L左右,温度控制在 $27\sim 32$ °C,待污泥对养猪场废水的适应性增强后,逐渐减少HRT,动态启动阶段:采取连续性进水方式,控制HRT为1 d,亚硝出水DO的质量浓度控制在 0.5 mg/L左右,温度控制在 $27\sim 32$ °C,每天检测水质变化。

1.5 分析方法

检测的水质项目及分析方法分别为pH(Thermo Scientific Orion 5 Star 便携式多功能测量仪)、DO含

量(Thermo Scientific Orion 5 Star 便携式多功能测量仪)、COD、BOD₅和NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N含量按照国家标准测定^[13]。

2 结果与讨论

2.1 亚硝化反应器的运行结果

2.1.1 运行性能

亚硝化反应器中NH₄⁺-N、NO₃⁻-N以及NO₂⁻-N含量的变化如图2所示。

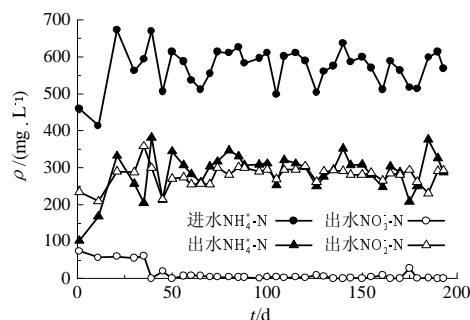


图2 亚硝化阶段NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N含量变化
Fig.2 NH₄⁺-N, NO₂⁻-N and NO₃⁻-N changes in partial-nitrification phase

由图2可知,经过39 d的调试与培养,亚硝化反应出水中NH₄⁺-N和NO₂⁻-N的质量浓度平均为292.7、279.2 mg/L, NH₄⁺-N经硝化反应后的产物中,NO₂⁻占较大比例,平均亚硝化率为96.54%,而抑制厌氧氨氧化反应的NO₃⁻-N产量极低,没有出现完全硝化的现象,这表明该反应器里的硝化菌受到抑制,硝化反应完全被控制在亚硝化阶段,该亚硝化反应器成功启动。

2.1.2 DO对亚硝化进程的影响

图3显示了亚硝化反应过程中DO与亚硝化率的变化情况。

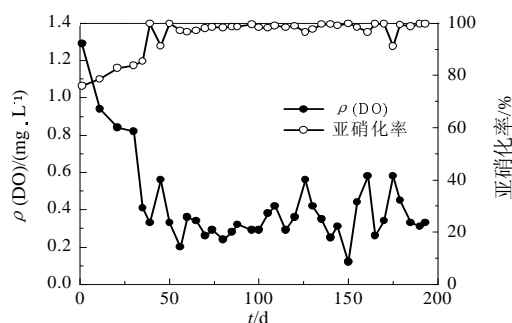


图3 亚硝化反应DO含量与亚硝化率的变化
Fig.3 Changes of nitrosation DO content and the nitrosation rate

由图3可知,反应器开始运行时,DO的质量浓度确定在 1.3 mg/L左右,此时亚硝化率比较低,而出水中的NO₃⁻含量相对比较高,由此可知此时的DO含量相对太高。通过减少曝气量以确定亚硝化的优化DO含量。当DO的质量浓度 >0.5 mg/L时,亚硝

化反应受到抑制,出现硝酸盐的积累现象,而当 DO 的质量浓度 $< 0.2 \text{ mg/L}$ 时,氢氧化反应受到抑制,亦不利于亚硝酸根的积累。水中 DO 的质量浓度为 $0.4 \sim 0.6 \text{ mg/L}$ 时,硝化进程中亚硝化率在 99.0% 以上。

2.1.3 pH 对亚硝化进程的影响

图 4 显示了亚硝化反应器中 pH 和亚硝化率的变化情况。

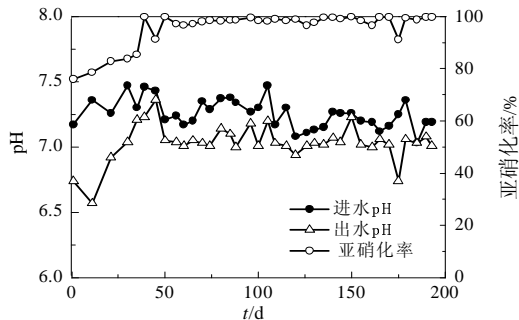


图 4 亚硝化反应 pH 与亚硝化率的变化

Fig.4 Changes of nitrosation pH and the nitrosation rate

由图 4 可知,亚硝反应后出水 pH 低于进水 pH,即反应器中的生化过程为耗碱反应。当 $\text{pH} < 7.1$ 时,亚硝化率降低,反应到后阶段,出水 pH 一度 < 6.9 ,亚硝化率进一步降低,亚硝化细菌的生化过程受到抑制,而 pH 在 $7.2 \sim 7.5$ 时亚硝化率在 99.0% 以上,因此在进水 pH 较低的情况下,应需要添加适当碱,保证亚硝化反应及后续反应在适宜的 pH 条件下进行。

2.1.4 有机物含量对亚硝化进程的影响

图 5 显示了亚硝化反应器中 COD 的变化情况。

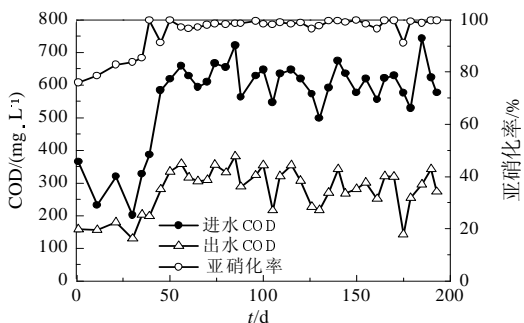


图 5 亚硝化反应 COD 和亚硝化率的变化

Fig.5 Changes of nitrosation COD and the nitrosation rate

由图 5 可知,当进水 COD 较高时,该反应器去除 COD 效果较差,同时亚硝化率也比稳定水平略微低一点。其原因可能是在微氧环境下, COD 分解产生较多有机酸,影响反应器内水样的碱度,不利于亚硝化反应的进行。

2.2 厌氧氨氧化反应器的运行结果

反应器开始运行的前 50 d 中,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量基本上与进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量持平,甚至出现少数出水

高于进水的现象。该反应器中进水和出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的质量浓度平均分别为 $269.3, 254.9 \text{ mg/L}$ 。而出水中 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 含量有小幅度的降低,其进水和出水质量浓度平均分别为 $274.1, 254.3 \text{ mg/L}$ 。在该阶段反应器中占主导地位的是反硝化作用,但其脱氮效率不高且逐渐降低,原因可能是微氧的环境抑制了反硝化反应,同时可用来为该反应提供能量的有机物不能被有效利用,其活性整体又受到抑制。

第 51~160 天,此阶段为 Anammox 培养期, Anammox 活性低,反应效果不明显。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的去除效率低且不稳定,进出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的质量浓度平均分别为 281.4 和 231.6 mg/L ,进出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的质量浓度平均分别为 281.4 和 231.6 mg/L 。

从第 161 天开始, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 含量开始出现同时下降的现象,且下降程度随时间的推进明显加快, Anammox 细菌的繁殖进入一个比较快的阶段;第 175 天开始,其 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的去除效率趋于稳定,分别达到 62% 和 78%, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的当量消耗比例大致为 1:1.115。以上试验数据表明,本次试验中的部分硝化厌氧氨氧化反应器成功启动。

2.2.1 厌氧氨氧化反应器的脱氮效果

图 6 显示了厌氧氨氧化反应器中 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量的变化情况以及整个反应器的脱氮效果。

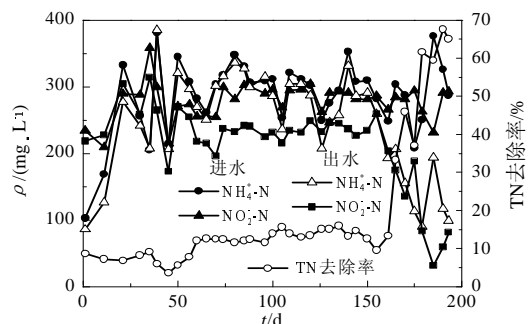


图 6 厌氧氨氧化反应器中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 TN 去除率的变化

Fig.6 Changes of $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ content and the removal rate of TN in Anammox reactor

由图 6 可知,亚硝化阶段稳定后,反应器进入厌氧氨氧化反应培养启动阶段,在反硝化反应的作用下,废水的 TN 去除率平均保持在 13% 左右,脱氮效果并不是很理想,原因可能是废水中的有机物因前序反应器中的反应可生化性降低。从第 155 天开始出现了 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 同时下降的现象,而出水中的 TN 含量也随之慢慢降低,反应器中厌氧氨氧化反应逐步成为主导反应。反应器正常运行阶段, TN 的去除率基本保持在 68% 左右,最高达到 71.1%,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的质量浓度平均为 114.4 mg/L ,出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$

的质量浓度平均为 60.91 mg/L,而出水 NO_3^- -N 的平均质量浓度上升至 26.31 mg/L。

2.2.2 厌氧氨氧化反应的影响因素

NH_4^+ -N 对亚硝化厌氧氨氧化工艺的影响。图 6 显示 NH_4^+ -N 含量、 NO_2^- -N 含量和 TN 去除率的对应关系,并呈一定的波动相关性。在厌氧氨氧化反应器正常运行后,当进水 NH_4^+ -N 的质量浓度为 317.8 mg/L 时,TN 去除率达到 71.03%,进水中 NH_4^+ -N 的质量浓度为 376.2 mg/L 时,TN 去除率为 59.44%,高于该质量浓度时去除率出现明显的下降。原因可能是进水中 NH_4^+ -N 含量过高,造成一定含量的游离氨,从而对反应器中的水体产生毒性,反应受到抑制。

图 7 显示了养殖场废水中有机物对亚硝化厌氧氨氧化工艺运行的影响。

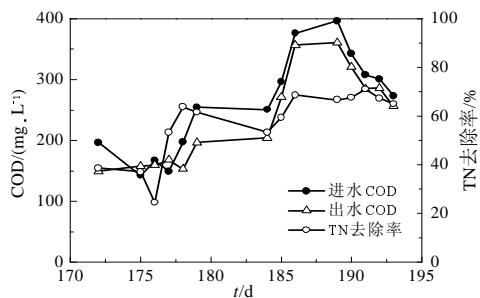


图 7 Anammox 稳定阶段 COD 与 TN 去除率的变化
Fig.7 Changes of COD and TN removal in Anammox phase

由图 7 可知,当厌氧氨氧化反应器运行稳定后,有机物的去除率很低,当进水 COD 较高时,TN 去除率会随之下降,当 COD 超过 350 mg/L 时,TN 去除率随即降低,出水中的 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 含量上升幅度较大,厌氧氨氧化菌为自养菌,较高的有机物含量抑制了厌氧氨氧化反应,同时反硝化作用得以促进,进一步抑制了厌氧氨氧化反应。

2.2.3 亚硝化-厌氧氨氧化处理的效能

试验废水中的有机物含量较高,在去除 NH_4^+ -N 的过程中以求能够同时降低有机污染物的含量。废水通过厌氧消化,有机物含量有较大幅度的降低,整个反应系统的平均 COD 去除率为 80.09%,最高 COD 去除率为 90.42%。图 8 显示了厌氧氨氧化反应器中 TN 容积负荷的变化情况。

由图 8 可知,进水 TN 负荷平均为 $0.59 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,最高 $0.69 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$;平均减小 TN 负荷 $0.11 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,最高为 $0.43 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$;反应器启动 175 d 后,厌氧氨氧化反应器稳定运行,其平均 TN 去除负荷保持在 $0.38 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,HRT 为 1.01 d,TN 去除率平均为 63.43%,最高达到 71.03%。

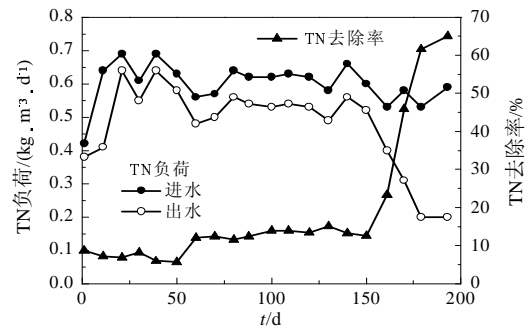


图 8 厌氧氨氧化反应器的氮容积负荷
Fig.8 TN volume loading changes in anammox reactor

3 结论

通过厌氧处理的养殖猪废水在微曝气条件下的反应器中可成功并稳定运行半硝化反应,半硝化率最高可达到 99%以上,亚硝化处理后的废水进入厌氧氨氧化反应器脱氮,工艺稳定后其脱氮效率保持在 65%左右,最高脱氮率达到 71.03%,减小 TN 负荷平均为 $0.11 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,最高为 $0.43 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

部分硝化-厌氧氨氧化处理高 NH_4^+ -N 高有机物含量的废水,DO 和 pH 为影响亚硝化反应的主要因素,有机物对亚硝化阶段没有显著对应的影响,但是会影响厌氧氨氧化阶段的反应的脱氮效果,同时,过高的氨高的 NH_4^+ -N 含量也会抑制厌氧氨氧化反应。

亚硝化-厌氧氨氧化工艺处理养殖场废水不会产生二次污染物,符合环境处理的可持续发展要求,并且动力消耗小,无需外加碳源,运行成本低,是具有很好前景的经济型处理工艺,但在处理高 NH_4^+ -N 高有机物含量废水方面,效果并不是非常优秀,需要进一步改良研究。

参考文献:

- [1] 史永松,张建荣.规模化养猪场的废水污染及综合治理措施[J].环境科学与管理,2007,32(7):103-106.
- [2] Deng, L-W, P Zheng, et al. Anaerobic digestion and post-treatment of swine wastewater using IC-SBR process with bypass of raw wastewater [J]. Process Biochemistry, 2006, 41(4): 965-969.
- [3] 邓良伟,陈子爱,李淑兰,等.缩短厌氧消化时间改善猪场废水厌氧消化液好氧后处理性能的可行性[J].环境科学学报,2008,28(3): 502-510.
- [4] GB 18596-2001 畜禽养殖业污染排放标准[S].
- [5] 卢俊平,张从,杜兵,等.亚硝化-厌氧氨氧化组合工艺生物脱氮评价[J].工程与技术,2005(7):64-68.
- [6] Xu Zhengyong, Zeng Guoming, Yang Zhaohui, et al. Biological treatment of landfill leachate with the integration of partial nitrification, anaerobic ammonium oxidation and heterotrophic denitrification[J]. bioresource technology, 2010, 101(1): 79-86.
- [7] Yamamoto T, K Takaki. Novel partial nitrification treatment for

- anaerobic digestion liquor of swine wastewater using swim-bed technology[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2006, 102(6): 497-503.
- [8] Shen Lidong, Hu Anhui, Jin Rencun, et al. Enrichment of anammox bacteria from three sludge sources for the startup of monosodium glutamate industrial wastewater treatment system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 199: 193-199.
- [9] 马婧一, 荀方飞, 葛亚军, 等. 低负荷下厌氧氨氧化处理养殖废水的启动研究[J]. 水资源与水工程学报, 2012, 23(4): 132-134.
- [10] Zhang Li, Yang Jiajun, Daisuke hira, et al. High-rate partial nitrification treatment of reject water as a pretreatment for anaerobic ammonium oxidation (anammox)[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(4): 3761-3767.
- [11] Yamamoto, Takaki, Koyoma, et al. Long-term stability of partial nitritation of swine wastewater digester liquor and its subsequent treatment by Anammox [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(14): 6419-6425.
- [12] Guo Jiahua, Peng Yongzhen, Huang Hui-jun, et al. Short- and long-term effects of temperature on partial nitrification in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1/3): 471-479.
- [13] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 216-217.

THE RESEARCH ON THE SIMULATOR OF THE PARTIAL NITRIFICATION-ANAMMOX REACTOR FOR TREATMENT OF PIGGERY WASTEWATER

Chen Yakun^{1,2}, Chen Fanrong¹, Li Xiangyu^{1,2}

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Graduate university of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The activated sludge from anaerobic tank in a sewage treatment plant was used as inocula in the USB reactor to apply to the nitrogen removal from piggery wastewater. After 39 d of static cultivation and 141 d of dynamic cultivation of wastewater, partial nitrification-anammox treatment system for piggery wastewater was started up successfully. A 76.30% COD removal rate, a 63.43% nitrogen removal rate and a 0.43 kg/(m³·d) volumetric loading rate of total nitrogen were observed when the treatment system worked steadily. The results of this study demonstrated that the optimal DO range and the optimal pH range respectively are 0.4~0.6 mg/L, 7.2~7.5 at the period of partial-nitrification and the Anammox is retrained when COD and NH₄⁺-N are above 350 mg/L and 376.2 mg/L, respectively.

Keywords: piggery wastewater; nitrosation treatment; Anammox

(上接第 103 页)

MALIAN RIVER BRACKISH WATER DESALINATION PILOT

Zhao Tonggang

(AECOM Asia Co., Ltd Shanghai Branch, Shanghai 200040, China)

Abstract: The pilot scale is 20 m³/h, and reverse osmosis of one-pass two-stages with pumping at each stage was adopted. The operation results show that reverse osmosis can effectively remove various hazardous ions in brackish water, and the recovery rate more than 84%. All water indicators of desalinated water are much better than that stipulated by GB 5749—2006 and CJ 94—2005.

Keywords: brackish water desalination; reverse osmosis; malian river

简讯

GE检测控制技术推出新品 Sentinel LCT4 高精度超声波流量计

2013年8月, GE检测控制技术最新推出了旗下 Panametrics 超声波流量计产品系列中的一个新成员 Sentinel LCT4 高精度超声波流量计。它是专为高粘度测量而设计, 适用于原油及各类液态介质的测量。具有高可靠性和重复性, 严格符合 OIML R117-1 标准。Sentinel LCT4 在继承 Sentinel LCT 高可靠性的同时, 进一步提升了美学设计, 结构更紧凑, 电缆内置, 缓冲棒不再外露, 取消了接线盒。但仍保持了超声波流量计的所有优点: 无漂移, 无需定期标定, 无压损, 无管径限制, 无活动部件, 前端无需安装过滤器/滤网。

(张晓云)